

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 32 512 A 1

51 Int. Cl. 8:
C 25 D 3/04
C 25 D 5/00

21 Aktenzeichen: P 44 32 512.6
22 Anmeldetag: 13. 9. 94
43 Offenlegungstag: 14. 3. 96

DE 44 32 512 A 1

71 Anmelder:
LPW-Chemie GmbH, 41460 Neuss, DE
74 Vertreter:
Andrejewski und Kollegen, 45127 Essen

72 Erfinder:
Horsthemke, Helmut, Dipl.-Ing., 41460 Neuss, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Strukturchromschichten

57 Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Strukturchromschichten aus einem Cr(VI)-säure enthaltenden, wäßrigen Elektrolyten mit der folgenden Kombination von Merkmalen: a) Der Elektrolyt enthält zumindest einen Zusatzstoff aus der Gruppe "Salz der Elemente Li, Na, Se, Te, Bi oder Zr", b) die Menge an Zusatzstoff liegt im Bereich von 0,05 m Mol bis 2,5 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element, c) die Abscheidung erfolgt mit im wesentlichen konstanter Stromstärke.

DE 44 32 512 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Strukturchromschichten aus einem Cr(VI)-säure enthaltenden, wäßrigen Elektrolyten. — Die Abscheidung kann auf metallischen Gegenständen, z. B. Werkstücken, aber auch auf nichtmetallischen Gegenständen, die mit einer leitfähigen Oberfläche ausgerüstet wurden, erfolgen. Strukturchromschichten bezeichnet Schichten aus Chrommetall mit stark strukturierter Oberflächentopographie gegenüber klassischen Glanz- oder Hartchromschichten mit praktisch ebener Oberflächentopographie. Die Oberflächentopographie von Strukturchromschichten im Sinne der Erfindung zeigt in der Regel eine Vielzahl von konvexen Erhebungen mit etwa sphärischer Geometrie. Diese Erhebungen sind einander teilweise überschneidend dicht gepackt und praktisch frei von nach außen gerichteten Spitzen oder Kanten. Aufgrund der beschriebenen Oberflächentopographie haben Strukturchromschichten vergleichsweise hohe Rauheitswerte, beispielsweise bis zu 10 Mikrometer für die gemittelte Rauhtiefe, und niedrige Traganteile. Daraus und aus der Geometrie der Erhebungen ergeben sich tribologische Eigenschaften, die erheblich verbessert sind gegenüber klassischen Glanz- und Hartchromschichten. Die Oberflächentopographie von Strukturchromschichten führt aber auch zu einer vergleichsweise geringen Lichtreflektivität. Strukturchromschichten werden für den technischen Bereich als Hartchromschichten, d. h. mit Schichtdicken von mehr als ca. 5 Mikrometer eingerichtet.

In diesem Bereich schützen sie im wesentlichen vor abrasivem Verschleiß des Werkstücks. Dekorative Strukturchromschichten haben meist demgegenüber geringere Schichtdicken.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus der Literaturstelle DE 42 11 881 A1 bekannt. Dabei wird mit einem Chromionen enthaltenden Elektrolyten gearbeitet, wie er üblicherweise zur Abscheidung einer klassischen Hartchromschicht mit praktisch ebener Oberflächentopographie verwendet wird. Die Abscheidung einer Strukturchromschicht anstelle einer klassischen Hartchromschicht wird dadurch erreicht, daß nicht mit praktisch konstanter Stromstärke, wie bei der Abscheidung von klassischen Hartchromschichten üblich, gearbeitet wird, sondern demgegenüber ein "Stromstärkeprogramm" mit Stromstärkenimpulsen definierter Impulsform und intermediären Impulspausen gefahren wird. Da die üblichen Abscheidenanlagen aufgrund der Arbeitsweise mit praktisch konstanter Stromstärke für eine solche Betriebsweise nicht geeignet sind, müssen diese mit den entsprechenden steuerungs- und regelungstechnischen Einrichtungen gleichsam ausgerüstet werden. Dabei müssen diese Einrichtungen auch dafür ausgelegt sein, auf hohem Stromstärkeniveau, bis zu 1000 Ampere und höher, die Stromstärke kontrolliert und präzise zeitlich zu verändern. Dieses Erfordernis macht Einrichtungen zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Literaturstelle DE 42 11 881 A1 und somit auch das Verfahren aufwendig und teuer.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Strukturchromschichten anzugeben, welches mit üblichen Abscheidenanlagen arbeitet.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung die Kombination der folgenden Merkmale:

a) der Elektrolyt enthält zumindest einen Zusatzs-

stoff aus der Gruppe "Salz eines der Elemente Li, Na, Se, Te, Bi oder Zr" oder Mischungen davon, b) die Menge an Zusatzstoff liegt im Bereich von 0,05 m Mol bis 2,5 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element,

c) die Abscheidung erfolgt mit im wesentlichen konstanter Stromstärke.

Als Salz sind bezeichnet z. B. Sulfate, Halogenide, Carbonate, Chromate, Dichromate, Oxide, Hydroxide, Acetate, Oxalate, Sulfonate sowie Verbindungen, bei denen das Element im Anion vorliegt, der genannten Elemente. Die erforderliche Menge an Zusatzstoff richtet sich im wesentlichen nach der Auswahl des Zusatzstoffes aus der angegebenen Gruppe. Im wesentlichen konstante Stromstärke meint, daß die Stromstärke zwischen der Ein- und Ausschaltung des Stroms um nicht mehr als 10 Prozent schwankt. Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß der Zusatzstoff bei Zugabe in der angegebenen Menge eine Keimbildung bezüglich der Chromabscheidung zu Beginn des Abscheidenvorganges fördert, und zwar praktisch unabhängig von der gewählten Stromstärke. Die Stromstärke bleibt im Zuge der Abscheidung im wesentlichen konstant und wird lediglich beim Beginn und beim Ende des Abscheidenvorganges stark verändert, d. h. an- und abgeschaltet. Vermutlich tritt zu Beginn des Abscheidenvorganges an der Oberfläche des zu beschichtenden Gegenstandes eine Konkurrenz zwischen den Metallionen des Zusatzstoffes und den Chromionen ein mit der Folge eines Maskierungseffektes. Dadurch entstehen zunächst lokale Chrominseln. Im weiteren Verlauf des Abscheidenvorganges lagern sich Chromionen vorzugsweise an den Chrominseln an, wobei die Zwischenräume zwischen den Chrominseln gleichsam zugewachsen werden und wodurch die im wesentlichen sphärische Geometrie der konvexen Erhebungen entsteht. Dennoch haften eine mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebrachte Strukturchromschicht überraschenderweise hervorragend auf dem beschichteten Gegenstand. Möglicherweise ist der anfängliche Maskierungseffekt reversibel oder es werden ausreichend haftende Grenzflächenphasen unter Beteiligung der Elemente gebildet.

Im Rahmen der Erfindung bestehen verschiedene Möglichkeiten der weiteren Ausbildung. So kann mit einem schwefelsauren Elektrolyten gearbeitet werden. Selbstverständlich kann auch ein sogenannter mischsaurer Elektrolyt mit einer Mischung aus beispielsweise Schwefelsäure und Hexafluorokieselsäure verwendet werden. Es kann aber auch mit einem Elektrolyten gearbeitet werden, welcher eine gesättigte aliphatische Sulfonsäure enthält. Ein solcher Elektrolyt ist im einzelnen in der Literaturstelle DE 34 02 554 C2, welche hiermit in die Offenbarung einbezogen ist, beschrieben.

Ist der Zusatzstoff ein Salz eines der Elemente Li oder Na, so liegt die Menge an Zusatzstoff vorteilhafterweise im Bereich von 0,5 m Mol bis 2,5 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element. Im Falle von Se oder Te werden vorteilhafterweise 0,08 m Mol bis 0,1 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element beigegeben. Für Bi hat sich ein Bereich von 0,05 m Mol bis 0,01 Mol/l Elektrolyt bezogen auf Bi bewährt. Ist der Zusatzstoff ein Salz des Zr, so beträgt der vorteilhafte Bereich der Menge an Zusatzstoff von 0,1 m Mol bis 0,04 Mol/l Elektrolyt bezogen auf Zr.

Im einzelnen kann die Oberflächenrauheit der Strukturchromschicht durch Einstellung der Abscheidendauer und/oder der Abscheidestromdichte und/oder der Elek-

trolytzusammensetzung gesteuert werden. Eine besonders hohe Oberflächenrauheit, d. h. eine sehr ausgeprägte Oberflächenstruktur, erhält man, wenn die Abscheidedauer besonders lang gewählt wird. Gleiches läßt sich auch mit einer relativ hohen Abscheidestromdichte erreichen. Eine Beeinflussung der Oberflächenrauheit mittels der Elektrolytzusammensetzung erfolgt, indem die Mengen der Badkomponenten und die der Zusatzstoffe variiert werden. Niedrige Temperaturen erhöhen tendenziell die Oberflächenrauigkeit.

Vorzugsweise wird mit einer Stromdichte von 1 bis 90 A/dm², vorzugsweise von 40 bis 80 A/dm², gearbeitet. Als Elektrolyttemperatur hat sich eine Temperatur im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise von 40 bis 60°C, bewährt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Probekörper wurde in einem Elektrolyten mit 350 g/l CrO₃, 3,85 g/l H₂SO₄, 2,5 g/l Methansulfonsäure und 0,004 Mol/l des Zusatzstoffes Te als H₆TeO₆ 30 Min. mit einer Stromdichte von 50 A/dm² behandelt. Die Schichtdicke betrug 25 Mikrometer. Die gemittelte Rauhtiefe wurde zu R_z = 5,0 Mikrometer bestimmt. Eine Abbildung der Oberfläche in 240-facher Vergrößerung ist in der Fig. 1 dargestellt.

Beispiel 2

Ein Probekörper wurde in einem Elektrolyten mit 350 g/l CrO₃, 3,85 g/l H₂SO₄, 2,5 g/l Methansulfonsäure und 0,004 Mol/l des Zusatzstoffes Te als H₆TeO₆ 36 Min. mit einer Stromdichte von 50 A/dm² behandelt. Die Schichtdicke betrug danach 30 Mikrometer. Daraufhin wurde der Probekörper in einem Elektrolyten mit 300 g/l CrO₃, 4 g/l H₂SO₄ und 3,5 g/l Methansulfonsäure, jedoch ohne Zusatzstoff für 5 Min. mit einer Stromdichte von 50 A/dm² behandelt. Die Gesamtschichtdicke betrug hiernach 35 Mikrometer. Die gemittelte Rauhtiefe und die arithmetische Mittenrauheit wurden zu R_z = 6,5 Mikrometer und zu R_a = 1,0 Mikrometer bestimmt. Eine Abbildung der so erhaltenen Oberfläche in 240-facher Vergrößerung ist in Fig. 2 dargestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Strukturchromschichten aus einem Cr(VI)-säure enthaltenden, wäßrigen Elektrolyten mit der folgenden Kombination von Merkmalen:

- a) Der Elektrolyt enthält zumindest einen Zusatzstoff aus der Gruppe "Salz eines der Elemente Li, Na, Se, Te, Bi oder Zr" oder Mischungen davon,
- b) die Menge an Zusatzstoff liegt im Bereich von 0,05 m Mol bis 2,5 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element,
- c) die Abscheidung erfolgt mit im wesentlichen konstanter Stromstärke.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mit einem mischsauren Elektrolyten gearbeitet wird, welcher Fluoride, vorzugsweise komplexe Fluoride enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mit einem schwefelsauren Elektrolyten gearbeitet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei mit einem Elektrolyten gearbeitet wird, welcher eine gesättigte aliphatische Sulfonsäure enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Menge an Zusatzstoff für den Zusatzstoff "Salz eines der Elemente Li oder Na" im Bereich von 0,5 m Mol bis 2,5 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Menge an Zusatzstoff für den Zusatzstoff "Salz eines der Elemente Se oder Te" im Bereich von 0,08 m Mol bis 0,1 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Menge an Zusatzstoff für den Zusatzstoff "Salz des Elements Bi" im Bereich von 0,05 m Mol bis 0,01 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Menge an Zusatzstoff für den Zusatzstoff "Salz des Elements Zr" im Bereich von 0,1 m Mol bis 0,04 Mol/l Elektrolyt bezogen auf das Element liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Oberflächenrauheit der Strukturchromschicht durch Einstellung der Abscheidedauer und/oder der Abscheidestromdichte und/oder Elektrolytzusammensetzung gesteuert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei mit einer Stromdichte von 1 bis 100 A/dm², vorzugsweise von 40 bis 80 A/dm², gearbeitet wird.

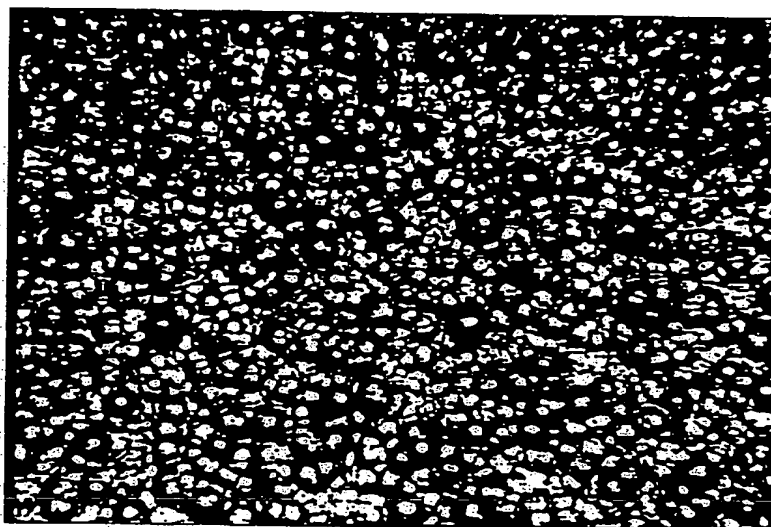
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei mit einer Elektrolyttemperatur im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise von 40 bis 60°C, gearbeitet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1

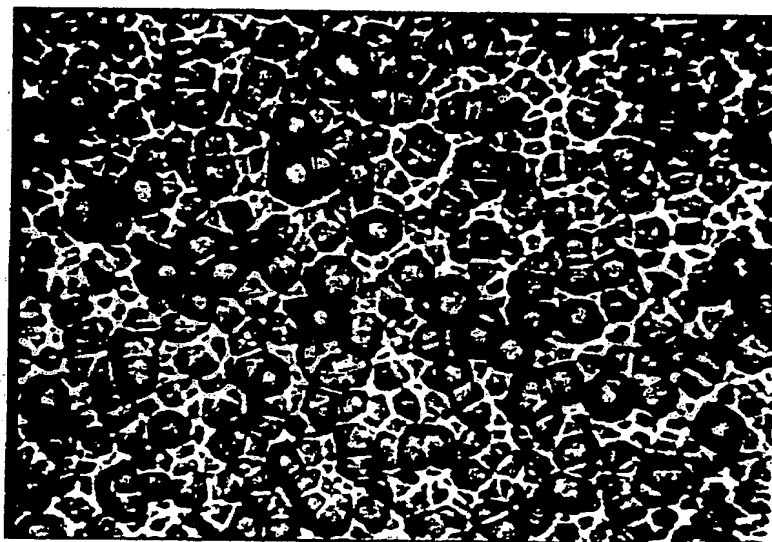


100 μm
I ————— I

BEST AVAILABLE COPY

508 091/430

Fig. 2



100 μm
I ————— I

BEST AVAILABLE COPY

Electrolytic precipitation of structured chromium coatings

Patent number: DE4432512
Publication date: 1996-03-14
Inventor: HORSTHEMKE HELMUT DIPL ING (DE)
Applicant: LPW CHEMIE GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C25D3/04; C25D5/00
- **european:** C25D3/04
Application number: DE19944432512 19940913
Priority number(s): DE19944432512 19940913

Abstract of DE4432512

Structured chromium coatings are produced by using an electrolyte containing a hexavalent chromium acid and at least one of an element from Li, Na, Se, Te, Bi or Zr in an amount of 0.05mMol - 2.5 Mol/l electrolyte (based on the element). The precipitation is carried out at a constant current.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)